

26 B 131  
(25 H 3)  
(42 D 2)

特 許 庁  
特 許 公 報

特 許 出 願 公 告  
昭29-6145

公告 昭 29.9.25 出願 昭 27.2.9 特願 昭 27-1823

発 明 者	友 成 九 十 九	大阪市旭区新森小路南2の629
同	大 杉 鉄 郎	倉敷市昭和町460
同	田 辺 健 一	倉敷市安江1
同	大 野 康 次	倉敷市東町1027
出 願 人	倉敷レーヨン株式会社	倉敷市酒津1621
代理人 弁理士	安 達 世 殷	

(全4頁)

耐熱水性及び耐熱性高く特に弾力性に富むポリビニ  
ルアルコール系合成繊維又はその成型物の製造法

発明の詳細なる説明

従来ポリビニルアルコール系繊維又はその他の成型物の耐熱水性及び耐熱性を高めるために熱処理後ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等1箇のアルデヒド基を含むアルデヒド類によりアセタール化を行うことが知られてゐる。本発明者等はさきに2箇のアルデヒド基を有する化合物によるアセタール化によつてポリビニルアルコール系合成繊維又はその他の成型物の耐熱水性及び耐熱性を著しく向上し得ることを知つた。(特許第195246号参照) 本発明者等は2箇のアルデヒド基を有するアルデヒド類によるアセタール化につき更に引きつゞき種々検討を行つた結果2箇のアルデヒド基を有する芳香族系のアルデヒド類によるアセタール化により得られる製品は耐熱水性及び耐熱性の向上が認められるのみでなく、脂肪族系デアルデヒド類によるアセタール化に比し、はるかにすぐれた弾性の向上が認められ、伸長弾性度—伸長率曲線に於ては伸長率3%附近迄は醋酸人絹のそれに匹敵し、伸長率3%以上10%に至るまで伸長弾性度の低下は極めて少く、かゝる高伸長率に於ては醋酸人絹は勿論羊毛よりもすぐれた弾性度を示す事を知つた。即ち従来よりビニロン被服繊維として大きい欠点としてあげられていた弾性度の低いことは本発明によつて解決し得られビニロンの将来の発展に貢献する所は極めて大であると信ずる。

本発明に於る2箇のアルデヒドを有する芳香族のデアルデヒドとは少くとも1箇の芳香核及少くとも2箇のアルデヒド基を含有する化合物を指すもので例えばオルソフタルアルデヒド、イソフタ

ルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、ハロゲン又はニトロ置換フタルアルデヒド類、(例、4・6—ジクロロイソフタルアルデヒド、2・5—ジクロロテレフタルアルデヒド、テトラクロロイソフタルアルデヒド、テトラクロロテレフタルアルデヒド) フェニルマロンデアルデヒド、ホルミルヒドロキシナムアルデヒド、デフェニルデアルデヒド、デフェニル—デズルフイド—デアルデヒド、2・2'—ジニトロ—4・4'—デホルミル—デフェニル—デズルフイド、メチチレントリアルデヒド等の如きものがあげられる。

例えば常法により湿式紡糸して得たポリビニルアルコール繊維を熱処理し、之を硫酸10%、硫酸ソーダ10%及びテレフタルアルデヒド0.5%を含有する水溶液中で70℃で2時間アセタール化した繊維及びテレフタルアルデヒドの代りに、グリオキザール0.5%又はアチピンデアルデヒド2%を用いて他は之と同様の条件でアセタール化を行えばアセタール化度はテレフタルアルデヒドの場合に架橋構造(2箇のアルデヒド基が反応した場合)で15%、不架橋構造(1箇のアルデヒド基の反応した場合)で6%であり、グリオキザールの場合は架橋構造で56%であり、不架橋構造で15%であり、アチピンデアルデヒドの場合は架橋構造で18%であり、不架橋構造で7%あつた。之等の繊維の耐熱水性はテレフタルアルデヒドの場合が最も良好で、沸騰水中では数時間処理しても収縮率は0—1.0%である。

グリオキザールはアセタール化に際し硫酸10%の使用では不架橋結合が相当残留し、沸騰水中で数十%の収縮率を示す。之の場合少くとも硫酸を

15%以上使用しないと架橋の効果が明瞭ではない。アデピンデアルデヒドの場合は沸騰水中1時間処理では2—3%の収縮率であり耐熱水性は良好であるがテレフタルアルデヒドよりは明かに劣つてゐる。耐熱性も大体同様な傾向があり、テレフタルアルデヒドの場合が最も良く乾熱軟化点は\*

\*225℃であり、グリオキザールの場合は210℃であり、アデピンデアルデヒドの場合は215℃である。次に伸長弾性度であるが之にテレフタルアルデヒドの場合が非常にすぐれてゐる。之を次に表示する。

## 弾 性 回 復 率

伸長率	本発明	醋酸人絹	羊毛	グリオキザール使用	特許第195246例2	ビニロン	アデピンデアルデヒド使用
1%	95%	—	—	—	—	—	—
3%	85%	80%	87%	55%	70%	58%	60%
5%	82%	50%	75%	52%	65%	43%	45%
8%	80%	—	—	—	—	—	—

之等の結果より明らかな如く2箇のアルデヒド基を有する芳香族化合物では脂肪族化合物の場合より更に比較的温和な反応条件でも耐熱水性及び耐熱性が向上する外、殊に弾性度は著しく向上し弾力性に富む繊維が容易に得られる。

テレフタルアルデヒドによる処理の耐熱水性に及ぶ効果が極めて優秀であることは、硫酸5%、芒硝10%、及びテレフタルアルデヒド0.05%A、又は0.5%Bを含む水溶液中で70℃で1時間処理すれば、Aで既に耐沸騰水性が得られ、沸騰水中で1時間処理した場合の収縮率は2%にすぎず、又Bでは実に140℃の水中で1時間処理しても全く収縮しない繊維が得られる。比較対照のため同一繊維でホルムアル化を行つた所硫酸5%C又は硫酸10%D、芒硝15%及びホルムアルデヒド5%を含む水溶液中で70℃で1時間処理するとホルムアル化度はC14モル%、D29モル%の繊維を得るが、Cは水中軟化点(10%収縮時の水の温度)96℃であり、沸騰水中では50%収縮し、Dは沸騰水中で2%しか収縮しないが110℃では58%の収縮を示す。尚A及びBのアセタール化度は反応中の重量増加から架橋構造を仮定して計算すると夫々4.5モル%及び19モル%である。尚本繊維を用いてグリオキザールでアセタール化した場合、最高135℃の耐熱水性を有するもの(硫酸20%、芒硝15%、グリオキザール1%を含む水溶液中で80℃1時間処理)が得られたが、之以上のものは得られなかつた。又硫酸5%程度の浴では耐沸騰水性の繊維は得られない。

本発明を行うには前述の如き液相法の外に気相

法でも行いうる。気相法で行うには予め酸類又は之に塩類を加へた溶液で前処理後アルデヒドの蒸気で処理するか、又は予めアルデヒド類又は之に塩類を加へた溶液で前処理後揮発性酸類の蒸気で処理すればよい。又本発明は2箇のアルデヒド基を有する芳香族化合物によるアセタール化を公知の他のアルデヒド類によるアセタール化の後に、同時に又は前に行うことも出来る。

更に又本発明はポリビニルアルコール系又は之を含有する繊維に限らず綱毛フィルム、管、袋その他の成型物にも応用して類似の効果を發揮することができる。

以下実施について説明する。

## 実施例 1

常法により湿式紡糸を行つたポリビニルアルコール繊維を緊張状態で加熱乾燥し、之を硫酸5%硫酸ソーダ20%、テレフタルアルデヒド0.2%を含有する水溶液中で40℃で20分アセタール化を行い之を更に硫酸10%、硫酸ソーダ20%、テレフタルアルデヒド0.5%を含有する水溶液中で70℃で1時間アセタール化する。

本処理によつて耐熱水性及び耐熱性特に弾力性に富む繊維が得られる。

## 実施例 2

常法により湿式紡糸を行つたポリビニルアルコール繊維を更に原長の30%に延伸し、之を215℃の水銀中で2分間加熱処理を行い、次に之を硫酸20%、メチルアルコール77%、2—5—ジクロールテレフタルアルデヒド3%を含有する溶液中で70℃で3時間処理する。

本繊維は沸騰水中で2時間処理するも全く収縮しないし、乾熱軟化点223℃で弾力性に富み、又水に浸漬後握ると普通ビニロンでは殆んど反撓しないが本繊維では羊毛の如く反撓する。

#### 実施例 3

常法により湿式紡糸を行つたポリビニルアルコール繊維を長さ約10cmに切断し、之を蒸気圧4kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ)の水蒸気中で160℃で30分熱処理し、次に之を硫酸10%、硫酸ソーダ10%、テレフタルアルデヒド0.5%を含有する水溶液中で70℃で1時間処理する。本繊維は沸騰水中で5時間処理するも収縮率は0%であり、乾熱軟化点は218℃であり、且伸長率3%に於る弾性度は80%であり触感に於ても明らかに普通ビニロンにすぐれており羊毛同様の反撓性が感じられる。

#### 実施例 4

乾式紡糸を行つた綱毛を180℃の熱風中で原長の2倍に延伸し、之を硫酸5%、硫酸ソーダ20%ホルムアルデヒド2%を含有する水溶液中で40℃で2時間処理後、次に硫酸10%メチルアルコール80%、ニトロテレフタルアルデヒド2%を含有する水溶液中で60℃で2時間処理する。本綱毛はホルマール化のみのものに比してすぐれた耐熱水性を有する。

#### 実施例 5

常法により湿式紡糸を行つたポリビニルアルコール繊維を220℃の熱風中で5分間緊張状態で熱処理し、之を硫酸15%、硫酸ソーダ15%、グリオキザール0.5%、メタフタルアルデヒド0.5%を含有する水溶液中で70℃で1時間処理する。

耐熱水性及び耐熱性特に弾力性に富む繊維が得られる。

#### 実施例 6

常法により乾燥法でつくられたポリビニルアルコールフィルムを180℃で20分間熱処理し、之を硫酸5%、硫酸ソーダ20%を含有する水溶液中に常温で浸漬後、之をテレフタルアルデヒド蒸気中で70℃で2時間処理後引きつゞきホルマリン蒸気中で70℃で30分処理する。耐熱水性すぐれたフィルムが得られる。

#### 実施例 7

常法に依り湿式紡糸せる繊維を乾燥し之を硫酸15%、メタメル70%、テレフタルアルデヒド2%を含有する水溶液中で65℃で1時間処理する本

繊維は耐熱水性、耐熱性共に熱処理後ホルマール化せるよりも優れており沸騰水中で数時間煮沸するも全然収縮しない。

#### 実施例 8

常法に依り湿式紡糸せる繊維を紡糸直後硫酸15%、メタノール75%、テレフタルアルデヒド0.2%を含有する水溶液中で60℃で1時間処理する本繊維は実施例7に得られた繊維と同様優れた耐熱性、耐熱水性を有する事が認められた。

#### 実施例 9

常法に依り湿式紡糸せるポリビニルアルコール繊維を乾燥後硫酸10%、芒硝15%、テレフタルアルデヒド0.2%含有する水溶液中で60℃で1時間処理し、更に硫酸10%、芒硝5%、テレフタルアルデヒド0.5%含有する水溶液中で80℃で1時間処理する。本繊維の耐熱性、耐熱水性は普通熱処理後ホルマリン処理を行つた繊維よりも遙かにすぐれており沸騰水中で数時間煮沸するも収縮しない。

#### 実施例 10

常法により湿式紡糸したポリビニルアルコール繊維を室温で風乾後緊張下で冷水洗し、之を更に風乾後硫酸5%、芒硝15%、テレフタルアルデヒド0.3%を含有する水溶液中で無緊張下で70℃で60分処理すると重量増加率から計算したアセタール化度は架橋構造を仮定した場合23モル%となる。処理中の収縮率は10%であり、之は沸騰水中で長時間処理しても1%しか収縮しない。

#### 実施例 11

前例と同様の水洗風乾繊維を硫酸5%、メタノール50%、テレフタルアルデヒド0.5%を含有する水溶液中で60℃で1時間処理すると140℃の水中で長時間処理するも収縮率1%以下の繊維を得る。

### 特許請求の範囲

ポリビニルアルコール系又は之を含有する繊維又はその他の成型物を2箇のアルデヒド基を有する芳香族化合物によりアセタール化を行うことを特徴とするポリビニルアルコール系合成繊維又はその他の成型物の製造法。

### 附 記

1 2箇のアルデヒド基を有する芳香族化合物以外のアルデヒド類によるアセタール化の後に、同時に、又は前に2箇のアルデヒド基を有する

(4)

特許出願公告  
昭29-6145

芳香族化合物によりアセタール化を行う特許請

求の範囲記載の方法。